



CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS  
MODIFICADOS PARA APLICAÇÃO EM FOTOCONVERSÃO DE CO<sub>2</sub>**

Laís Bresciani

Lajeado, novembro de 2016

Laís Bresciani

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS  
MODIFICADOS PARA APLICAÇÃO EM FOTOCONVERSÃO DE CO<sub>2</sub>**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas do  
Centro Universitário Univates, como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de bacharel  
em Química Industrial.

Orientadora: Prof. Dr. Simone Stülp

Lajeado, novembro de 2016

## RESUMO

Em decorrência dos danos ambientais causados pela emissão do  $\text{CO}_2$ , é necessário desenvolver alternativas eficientes para reduzir a concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, ou mesmo convertê-lo em novos produtos de valor agregado. Por isso, pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de buscar novas técnicas para conversão e redução de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. O objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar eletrodos nanoestruturados de titânio para utilização em fotocatalise (FC) e fotoeletrocatalise (FEC) na fotoconversão de  $\text{CO}_2$  a produtos com potencial energético. Os nanotubos (NTs) de  $\text{Ti/TiO}_2$  foram preparados por oxidação anódica em placa de titânio seguido de calcinação em mufla a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. O eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$  modificado com  $\text{CuO}$  foi preparado através de deposição eletroquímica de filmes de  $\text{CuO}$  conduzida numa solução eletrolítica constituída por sulfato de cobre  $0,4\text{ M}$  e ácido láctico a  $3\text{ M}$ . Após, foi realizada a caracterização dos semicondutores através da análise morfológica por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para identificar qualitativamente a composição dos semicondutores, além de análises eletroquímicas por voltametria linear para verificar a fotoatividade dos eletrodos. Além disso, foram realizadas análises de FC e FEC sob irradiação UV-Vis contendo dióxido de carbono dissolvido por borbulhamento de gás  $\text{CO}_2$  para analisar a redução do  $\text{CO}_2$ , sendo que a quantificação do  $\text{CO}_2$  dissolvido foi monitorada por carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico (OC) dissolvido. Ao analisar os resultados obtidos na caracterização dos eletrodos pode-se concluir que após o processo de oxidação anódica houve a formação de nanotubos de  $\text{Ti/TiO}_2$  sobre a placa de  $\text{Ti}$  e que após a modificação dos nanotubos de  $\text{Ti/TiO}_2$  com nanopartículas de  $\text{CuO}$  houve o recobrimento dos nanotubos com nanopartículas de  $\text{CuO}$ . A composição dos eletrodos de  $\text{Ti/TiO}_2$ -NTs e  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$  foi confirmada através da análise de EDS, sendo que o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$ -NTs é composto de 65% de  $\text{Ti}$  e 35% de  $\text{O}_2$  e o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$  é composto por 76,11% de  $\text{Cu}$ , 12,84% de  $\text{O}_2$  e 11,05% de  $\text{Ti}$ . A análise de fotocorrente claro e escuro dos eletrodos de  $\text{Ti/TiO}_2$ -NTs e  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$  indica que o  $\text{Ti/TiO}_2$ -NTs possui boa fotoatividade enquanto catalisador para redução de  $\text{CO}_2$  e que o  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$  é uma boa opção na fotorredução do  $\text{CO}_2$  dissolvido. Através das análises de fotoconversão do  $\text{CO}_2$  por meio das técnicas de FC e FEC pode-se concluir que houve a redução do IC e o aumento da concentração de OC em solução, ou seja, houve a redução e a fotoconversão do  $\text{CO}_2$  dissolvido a outros produtos possivelmente gasosos. Além disso, percebe-se que ao utilizar o semicondutor  $\text{Ti/TiO}_2$ -NTs a técnica da FEC é mais eficiente do que a técnica de FC

na fotorredução e na fotoconversão do  $\text{CO}_2$ . Ao utilizar o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$  modificado com  $\text{CuO}$  ocorre um maior aumento na concentração de OC para a técnica de FC, o que indica que o  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$  possui melhor fotoatividade na conversão do  $\text{CO}_2$  a outros compostos possivelmente gasosos.

Palavras-chave – eletrodos nanoestruturados; fotoconversão do  $\text{CO}_2$ ; fotossíntese artificial.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema representativo da fotoativação de uma partícula de um semicondutor.....	18
Figura 2 –	Esquema representativo da oxidação anódica de placas de titânio para a produção do eletrodo de Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs.....	27
Figura 3 –	Esquema representativo da deposição eletroquímica de filmes de CuO no eletrodo de Ti/TiO <sub>2</sub> .....	28
Figura 4 –	Esquema representativo do sistema utilizado para os ensaios de fotocorrente.....	29
Figura 5 –	Esquema representativo do sistema utilizado para os ensaios de a) fotocatalise e b) fotoeletrocatalise para fotoconversão de CO <sub>2</sub> .....	30
Figura 6 –	Morfologia superficial do eletrodo de Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs, aumento de 50.000 vezes.....	31
Figura 7 –	Morfologia superficial do eletrodo de Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO, aumento de 50.000 vezes.....	33
Figura 8 –	Composição dos eletrodos de a) Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs e b) Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO.....	34
Figura 9 –	Fotocorrente vs. potencial em meio Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M para o eletrodo de Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs escuro (curva em preto) e claro (curva em azul).....	35
Figura 10 –	Fotocorrente vs. potencial em meio Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M para o eletrodo de Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO escuro (curva em preto) e claro (curva em azul).....	35
Figura 11 –	Fotocorrente vs. potencial em meio Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M para o eletrodo de Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs escuro (curva em vermelho) e claro (curva em preto) e para o eletrodo de Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO escuro (curva em azul) e claro (curva em verde).....	37

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Média e desvio padrão dos resultados de IC e OC da fotoconversão do CO<sub>2</sub> através das técnicas de FC e FEC utilizando os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO.....38
- Tabela 2 – Redução do IC e aumento do OC, em termos percentuais, após a fotoconversão do CO<sub>2</sub>.....38

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FC	Fotocatálise
FEC	Fotoeletrocatalise
IC	Carbono Inorgânico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NFs	Nanofibras
NOAA	Agência Norte-Americana de Controle da Atmosfera
NTs	Nanotubos
OC	Carbono Orgânico

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	9
1.1 – Justificativa	12
1.2 – Tema	12
1.3 – Objetivos	12
1.3.1 - Objetivo Geral	12
1.3.2 - Objetivos Específicos	12
1.4 - Estrutura do trabalho	13
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	14
2.1 - Energia e Ambiente	14
2.2 - Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	15
2.3 - Técnicas utilizadas para conversão de CO <sub>2</sub>	16
2.3.1 - Fotocatálise heterogênea	17
2.3.2 – Fotoeletrocatalise	20
2.4 - Eletrodos modificados utilizados na fotoconversão do CO <sub>2</sub>	23
<b>3 – METODOLOGIA</b>	26
3.1 - Preparação dos eletrodos	26
3.1.1 - Preparação dos eletrodos de Ti/TiO <sub>2</sub> -Nts	26
3.1.2 - Modificação do eletrodo de Ti/TiO <sub>2</sub> com CuO	27
3.2 - Caracterização dos eletrodos de Ti/TiO <sub>2</sub> e Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO	28
3.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	28
3.2.2 - Avaliação eletroquímica	28
3.3 - Fotoconversão do CO <sub>2</sub>	29
3.3.1 - Análise da fotoconversão de CO <sub>2</sub> por meio das técnicas de fotocatalise e fotoeletrocatalise	29
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	31
4.1 - Caracterização dos eletrodos de Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs e Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO	31



4.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	31
4.1.2 - Avaliação eletroquímica.....	34
4.2 - Aplicação dos eletrodos de Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs e Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO na fotoconversão do CO <sub>2</sub> .....	37
<b>5 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>-</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>422</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e o avanço tecnológico resultaram na demanda crescente sobre os recursos naturais para diversas atividades. O resultado da utilização desses recursos para a sobrevivência é a mudança no meio ambiente decorrente da poluição (GOLDEMBERG, 2010). A utilização de energia pelo homem é a principal origem dos grandes impactos ambientais. Segundo Goldemberg (2010), essa poluição desencadeou, por exemplo, desde doenças respiratórias com o uso primitivo de lenha até impactos ambientais como o efeito estufa, que intensifica as mudanças climáticas e causa perda da biodiversidade.

Em decorrência dos danos ambientais causados pela utilização de energia proveniente da queima dos combustíveis fósseis está o aumento na concentração de gases que alteram a composição natural da atmosfera, sendo o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) o mais significativo e preocupante por ser o principal responsável pelo efeito estufa (REIS et al., 2012).

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é um gás fundamental à vida do planeta por ser um dos elementos essenciais para a realização da fotossíntese, que é o processo em que os organismos fotossintetizantes transformam energia solar em química, consumindo  $\text{CO}_2$  e gerando  $\text{O}_2$ . Apesar disso, a emissão de  $\text{CO}_2$  em excesso causa problemas ambientais preocupantes (ALVES, 2011). Conforme Hu et al. (2012), os gases do efeito estufa aumentam a absorção da radiação da terra, alterando o equilíbrio de radiação entre a superfície e a atmosfera, causando o efeito estufa.

Desse modo, é necessário desenvolver alternativas eficientes para reduzir a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, começando pela alteração da matriz energética por fontes de energias renováveis até a utilização de técnicas para reduzir ou converter o CO<sub>2</sub> emitido em novos produtos de valor agregado. Fotocatálise heterogênea e fotoeletrocatalise são exemplos de técnicas utilizadas para capturar e reduzir o CO<sub>2</sub> (YUAN et al., 2012; WANG et al., 2012; TRUONG et al., 2012; MATĚJOVÁ et al., 2013; KANECO et al., 2006; BRITO et al., 2014; SAYÃO et al., 2016; ARAI et al., 2010; GHADIMKHANI et al., 2013; CHENG et al., 2014).

A fotocatálise heterogênea é uma técnica utilizada para fotoconversão do CO<sub>2</sub> em outros produtos de valor agregado e, segundo Nogueira e Jardim (1998), consiste de um semicondutor, caracterizado por bandas de valências (BV) e bandas de condução (BC), que é ativado por luz solar ou artificial. A absorção de fótons com energia superior à energia de “*bandgap*” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h<sup>+</sup>) na banda de valência. Após a fotoativação, reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do material.

Outra técnica utilizada na fotoconversão do CO<sub>2</sub> é a fotoeletrocatalise, que consiste na junção de duas técnicas, a técnica eletroquímica com a técnica fotocatalítica. De acordo com Bilmes et al. (2001), o gradiente de potencial otimiza a eficiência da fotocatálise, pois minimiza a recombinação do par elétron/lacuna fotogerados e aumenta a taxa de transferência de elétrons e lacunas aos seus respectivos aceptores. A ação da luz permite que o potencial aplicado na reação seja menor do que o utilizado na eletrocatalise.

Diante disso, estudos estão sendo realizados com o objetivo de desenvolver semicondutores eficientes para a utilização nas técnicas de fotocatálise heterogênea e fotoeletrocatalise para a fotoconversão de CO<sub>2</sub> em produtos com valor agregado (LIAO; QUE, 2010; ALLAM; EL-SAYED, 2010; PERAZOLLI et al., 2011; LI et al., 2008).

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um semicondutor muito utilizado como fotocatalisador por ser muito eficiente e apresentar vantagens como estabilidade química, insolubilidade em água, não é tóxico, é de baixo custo e permite a ativação

por luz solar (BELESSI et al., 2007). Apesar da ampla utilização de  $\text{TiO}_2$ , várias modificações foram propostas na superfície do semicondutor com o objetivo de aumentar a eficiência fotocatalítica. Um exemplo é a combinação do  $\text{CuO}$  com o  $\text{TiO}_2$  (TSENG et al., 2002; TSENG; WU, 2004; LI et al., 2008) o qual proporciona um aumento potencial na eficiência fotocatalítica, especialmente quando a luz visível é utilizada (IRIE et al., 2009; IRIE et al., 2008; VIGIL et al., 2008; VIGIL et al., 2005).

## **1.1 Justificativa**

Em decorrência dos danos ambientais causados pela emissão do CO<sub>2</sub> na atmosfera, torna-se necessário desenvolver alternativas eficientes para reduzir a concentração de CO<sub>2</sub> ou mesmo convertê-lo em novos produtos com valor energético agregado. Desta maneira, pesquisas estão sendo realizadas com a finalidade de buscar novas técnicas para a fotoconversão de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Assim, torna-se interessante estudar, desenvolver e caracterizar eletrodos modificados para utilização em fotocatalise e fotoeletrocatalise na fotoconversão do CO<sub>2</sub>, principal responsável pelo efeito estufa.

## **1.2 Tema**

Desenvolver e caracterizar eletrodos nanoestruturados de titânio para utilização em fotocatalise e fotoeletrocatalise na fotoconversão do CO<sub>2</sub>.

## **1.3 Objetivos**

### ***1.3.1 Objetivo Geral***

O objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar eletrodos nanoestruturados de titânio para utilização em fotocatalise e fotoeletrocatalise na fotoconversão de CO<sub>2</sub>.

### ***1.3.2 Objetivos Específicos***

- Realizar a síntese e comparação de eletrodos de titânio modificados com óxido de titânio (Ti/TiO<sub>2</sub>) e Ti/TiO<sub>2</sub> modificado com óxido de cobre (CuO) para aplicação na fotoconversão de CO<sub>2</sub>;

- Caracterizar os eletrodos através de análises como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análises voltamétricas;
- Aplicar os eletrodos modificados nas técnicas de fotocatálise e fotoeletrocatalise em meio aquoso e quantificar a redução e a conversão de  $\text{CO}_2$  através de análise de carbono inorgânico e carbono orgânico, respectivamente.

#### **1.4 Estrutura do trabalho**

O trabalho está dividido em: referencial teórico, metodologia, resultados e discussões e conclusão.

No referencial teórico são apresentadas as principais consequências da utilização de energia ao meio ambiente, o problema da geração de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), as técnicas utilizadas para a fotoconversão do  $\text{CO}_2$  a outros compostos, bem como os semicondutores utilizados nessas técnicas.

Na metodologia são apresentados os métodos utilizados para desenvolver os eletrodos modificados, as análises realizadas para a sua caracterização e as análises de fotoconversão do  $\text{CO}_2$  através das técnicas de fotocatálise e fotoeletrocatalise em meio aquoso.

Nos resultados e discussões são apresentados os resultados obtidos nas análises e a discussão dos resultados e por fim será apresentado a conclusão do trabalho.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Energia e Ambiente**

O aumento da população e o avanço da tecnologia teve como consequência o aumento na demanda sobre os recursos naturais para diversas atividades. Em decorrência disto está a mudança no meio ambiente resultante da poluição (GOLDEMBERG, 2010). A principal origem dos grandes impactos ambientais é a utilização de energia proveniente do uso de combustíveis fósseis, que causa impactos ambientais em toda a sua cadeia de desenvolvimento, desde a captura de recursos naturais para o processo até os usos finais por seus consumidores (REIS, 2011).

O carvão mineral e o petróleo são exemplos de recursos naturais utilizados para a geração de energia e fazem parte da mudança natural do planeta. O impacto causado ao meio ambiente pela utilização de combustíveis fósseis é o aumento na concentração dos gases de efeito estufa que alteram o balanço energético natural (HENDRIKS; GRAUS, 2004; SIEGENTHALER et al., 2005).

O efeito estufa e as mudanças climáticas são consequências do aumento da concentração dos gases na atmosfera. O efeito estufa é um fenômeno natural que permite manter a terra em uma temperatura adequada à vida, mas as altas concentrações de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis aumentam esse efeito. O CO<sub>2</sub> é o mais significativo e preocupante entre os gases, por ser emitido em grandes quantidades e por seus efeitos serem de longa duração na atmosfera. No século XX, as concentrações de CO<sub>2</sub> passaram de aproximadamente 391 ppm em 2012 para 400,47 ppm em 2016 (NOAA, 2016), e esse aumento acarretou numa

elevação de 0,78°C na temperatura da Terra e está provocando mudanças climáticas sérias. Estima-se que a temperatura aumentará entre 1,1 e 4,8°C entre 1986 e 2100 (IPCC, 2013).

## 2.2 Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um gás essencial à vida do planeta por ser um dos elementos essenciais para a realização da fotossíntese, que é o processo em que os organismos fotossintetizantes transformam energia solar em química, consumindo CO<sub>2</sub> e gerando O<sub>2</sub>, conforme a equação abaixo.



Apesar disso, a emissão de CO<sub>2</sub> em excesso causa problemas ambientais preocupantes (ALVES, 2011). De acordo com a Agência Norte-Americana de Controle da Atmosfera (NOAA), em 2016 os índices de CO<sub>2</sub> na atmosfera chegaram a 403,73 ppm na base de medições da agência, em Mauna Loa, no Hawaí. Esse resultado é em grande parte decorrente da liberação do CO<sub>2</sub> por meio da queima dos combustíveis fósseis (Earth System Research Laboratory, 2013).

A elevação dos índices de emissão do CO<sub>2</sub> é preocupante pois, embora não seja o único, o CO<sub>2</sub> é o principal responsável pelo efeito estufa (ALVES, 2011). Conforme Hu et al. (2012), os gases do efeito estufa aumentam a absorção da radiação da terra, alterando o equilíbrio de radiação entre a superfície e a atmosfera, causando o efeito estufa.

Desse modo, é necessário desenvolver tecnologias de redução da emissão de CO<sub>2</sub>, começando pela alteração da matriz energética por fontes de energias renováveis até técnicas para reduzir ou converter o CO<sub>2</sub> emitido. A catálise heterogênea, as reduções fotoquímicas e eletroquímicas são exemplos de métodos utilizados para a transformação de CO<sub>2</sub> em outros compostos químicos (MIKKELSEN et al., 2010).



### 2.3 Técnicas utilizadas para conversão de CO<sub>2</sub>

Em decorrência dos danos ambientais causados pela emissão do CO<sub>2</sub>, é necessário desenvolver alternativas eficientes para reduzir a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, ou mesmo convertê-lo em novos produtos de valor energético. Por isso, pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de buscar novas técnicas para conversão e redução de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Eletrocatalise, fotocatalise e fotoeletrocatalise são exemplos de técnicas utilizadas para capturar e reduzir o CO<sub>2</sub> (GATTRELL et al., 2006; CHENG et al. 2014; RASUL et al., 2014; KHALETSKAYA et al. 2015; ROSEN et al., 2015; KARAMAD et al., 2015; SINGH et al.; 2016).

Essas pesquisas tiveram início em 1870 quando Royer estudou a redução do CO<sub>2</sub> a ácido fórmico utilizando eletrodo de zinco (ROYER, 1870). No entanto, foi a partir de 1980 que a redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> foi mais investigada.

Hori et al. (1985) estudaram a eletrorredução de CO<sub>2</sub> em sistema aquoso por meio da eletrólise galvanostática, alterando os materiais catódicos entre cádmio, índio, estanho, chumbo, prata, zinco e ouro, gerando o monóxido de carbono e ácido fórmico mas concluíram que a produção era fortemente dependente do pH do meio, da concentração de CO<sub>2</sub> dissolvido, da natureza do eletrólito suporte, e, principalmente, da atividade eletrocatalítica do material do eletrodo. Terunuma et al. (1997) estudaram de CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> em meio de KHCO<sub>3</sub> aquoso através da técnica da eletrólise utilizando eletrodo de Cu. O eletrodo com superfície oxidada produziu predominantemente H<sub>2</sub>, enquanto que o eletrodo com uma grande quantidade de Cu metálico produziu CO e o eletrodo que continha Cu, CuO e oxigênio na superfície produziu hidrocarbonetos.

Mas foi a partir de 2014 que esses estudos ganharam uma maior atenção. Rasul et al. (2014) estudaram a redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> a CO em meio aquoso sobre um eletrocatalisador bimetálico de Cobre-Índio através da técnica da eletrocatalise. Como resultados os autores concluíram que o catalisador Cu-In é estável e promove a conversão do CO<sub>2</sub> a CO através da técnica da eletrocatalise. Rosen et al. (2015) estudaram a redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> a CO por meio da eletrocatalise em superfícies de Ag nanoestruturadas. Karamad et al. (2015) utilizaram a técnica da eletrocatalise para a redução eletroquímica do CO<sub>2</sub> sobre RuO<sub>2</sub> e

obtiveram como subprodutos a formação de ácido fórmico, metanol e metano. Singh et al. (2016) estudaram a redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$  através da eletrocatalise sobre Ag e Cu e obtiveram como subprodutos  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  em menores quantidades e  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  em maiores quantidades.

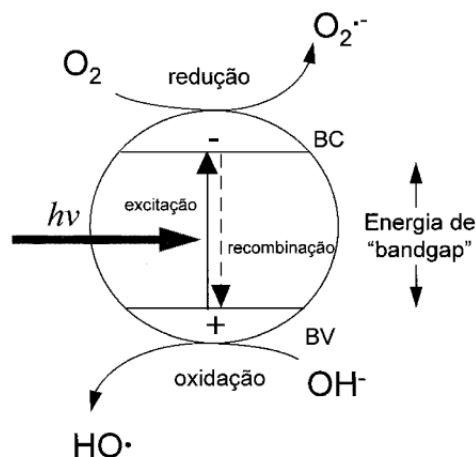
Porém, a redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  precisa de altos potenciais, o que faz com que outras reações se tornem mais competitivas, tal como a evolução de hidrogênio e perda de seletividade da reação. Com isso, a fotocatalise heterogênea e a fotoeletrocatalise, começaram a ser estudados para fotoconverter o  $\text{CO}_2$  em produtos com potencial energético.

### **2.3.1 Fotocatalise heterogênea**

Segundo Nogueira e Jardim (1998) o princípio de fotocatalise heterogênea consiste de um semicondutor, caracterizado por bandas de valências (BV) e bandas de condução (BC), que é ativado por luz solar ou artificial. A absorção de fótons com energia superior à energia de “*bandgap*” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $\text{h}^+$ ) na banda de valência. Após a fotoativação, reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do material. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna ( $\text{e}^-/\text{h}^+$ ) o qual resulta na liberação de calor.

A Figura 1 apresenta um esquema representativo do processo de fotoativação de uma partícula de semicondutor.

Figura 1 – Esquema representativo da fotoativação de uma partícula de um semicondutor.



Fonte: Nogueira e Jardim, 1998.

O primeiro relato da utilização da fotocatalise foi em 1964, quando Kato et al. publicaram um trabalho sobre oxidação fotocatalítica da tetralina (1,2,3,4-tetra-hidronaftaleno) utilizando como semicondutor  $TiO_2$ . No ano seguinte, McLintock e Ritchie estudaram a oxidação fotocatalítica de etileno e propileno na presença de oxigênio adsorvido sobre  $TiO_2$ . Em 1972, Fujishima e Honda analisaram a eletrólise da água sobre um semicondutor através da técnica de fotocatalise e este estudo foi considerado o mais importante no campo da fotocatalise. Após esta descoberta, fotocatalisadores à base de  $TiO_2$  foram frequentemente utilizados para fotocatalise heterogênea.

Desde então, a técnica da fotocatalise heterogênea na redução do  $CO_2$  é muito estudada e diferentes semicondutores estão sendo sintetizados na busca por fotocatalisadores eficientes para a redução de  $CO_2$ . Low et al. (2015) descreve que a atividade fotocatalítica da redução de  $CO_2$  é dependente de cinco aspectos: capacidade de absorção de luz, eficiência da carga fotogerada, capacidade de absorção de  $CO_2$ , capacidade de ativação de  $CO_2$  e a cinética dos reagentes de superfície.

Yuan et al. (2012) estudaram a técnica de fotocatalise sob luz visível e utilizaram um complexo catiônico de cobre I, suportado sobre o semicondutor de

dióxido de titânio para a fotoconversão do CO<sub>2</sub> e concluíram que o fotocatalisador utilizado é eficiente na fotorredução do CO<sub>2</sub> a metano. Wang et al. (2012) sintetizaram nanotubos de TiO<sub>2</sub> e sensibilizadores supramoleculares funcionalizados com complexos piridínico de zinco (II)/cobre (II)/cobalto (II)/porfirina de rutênio (II) para utilização na redução fotocatalítica de CO<sub>2</sub> dissolvido em meio aquoso sob luz visível. Como resultado, os autores avaliaram a formação de metanol, hidrogênio e metano e concluíram que sensibilizadores com estruturas diferentes, tais como metais e coordenados em porfirina, têm diferente eficiência fotocatalítica quando são impregnados sobre a superfície de TiO<sub>2</sub>.

Matějová et al. (2013) analisaram a adição de ouro aos semicondutores TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> para a redução fotocatalítica do CO<sub>2</sub>. Os autores concluíram que o desempenho dos fotocatalisadores foi diminuindo na ordem de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> > Au/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > Au/TiO<sub>2</sub>. A diminuição de desempenho fotocatalítico sobre Au/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e Au/TiO<sub>2</sub> em comparação aos eletrodos sem adição de ouro pode ser explicada pela presença de quantidades muito grandes de partículas de ouro que bloqueiam a superfície do óxido. Além disso, o maior desempenho fotocatalítico do TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> comparado com o de TiO<sub>2</sub> pode ser atribuído à área superficial aumentada e à maior fotoatividade da mistura TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sob a lâmpada de UV.

Khaletskaya et al. (2015) estudaram a modificação do semicondutor TiO<sub>2</sub> com nanopartículas de ouro (PNB/TiO<sub>2</sub>) derivados por via precursor MOF (estruturas metal-orgânicas) para a redução fotocatalítica do CO<sub>2</sub> e concluíram que a modificação do TiO<sub>2</sub> com os PNB aumentou significativamente a atividade fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> para a redução de CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub>, em comparação com amostras de referência de TiO<sub>2</sub>.

Sarkar et al. (2016) estudaram a redução fotocatalítica de CO<sub>2</sub> sobre nanofibras (NFs) de TiO<sub>2</sub> modificados. Os autores sintetizaram os semicondutores de TiO<sub>2</sub>, sendo eles carregados com 1% de nanopartículas de Pt e Pd (TiO<sub>2</sub> NFs, 1% Pt-TiO<sub>2</sub> NFs e 1% Pd-TiO<sub>2</sub> NFs) e modificados com CdSe QDs (CdSe-TiO<sub>2</sub> NFs, 1% de CdSe-1% Pt-TiO<sub>2</sub> NFs, e 1% de CdSe-1% Pd-TiO<sub>2</sub> NFs). A redução fotocatalítica do CO<sub>2</sub> foi realizada sob fonte de luz UV-B e todos os semicondutores foram utilizados para comparar a eficiência fotocatalítica entre eles. A utilização de TiO<sub>2</sub> NFs decorado com nanopartículas de Pt e Pd levaram à formação de metanol, ácido fórmico e metanoato de metila, mas a concentração desses produtos variou para cada semicondutor

utilizado. Ácido fórmico foi o principal produto obtido utilizando o semiconductor 1% de Pt-TiO<sub>2</sub> NFS e metanol foi o principal produto obtido para 1% de Pd-TiO<sub>2</sub> NFs. A presença de CdSe QDs no sistema contendo 1% de Pt-TiO<sub>2</sub> NFs aumenta de maneira drástica a formação de metanol e melhora a formação global do produto, enquanto que no caso de 1% de CdSe-1% Pd-TiO<sub>2</sub> NFs, a formação de metanol diminuiu e o rendimento de ácido fórmico aumentou aproximadamente 3 vezes. Com isso os autores concluíram que modificar TiO<sub>2</sub> NFs com semicondutores CdSe QDs não só aumenta o rendimento e a eficiência da fotocatalise, mas também pode influenciar a seletividade da reação.

Assim, percebe-se que a técnica de fotocatalise é uma boa opção para a fotoconversão do CO<sub>2</sub> dissolvido a outros compostos, sobretudo utilizando semicondutores a base de óxidos mistos. Apesar disso, a técnica apresenta como desvantagem a competição entre as reações de recombinação dos pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, limitando a eficiência da técnica (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

### **2.3.2 Fotoeletrocatalise**

A fotoeletrocatalise é a junção de duas técnicas, a técnica eletroquímica com a técnica fotocatalítica. De acordo com Bilmes et al. (2001), o gradiente de potencial otimiza a eficiência da fotocatalise, pois minimiza a recombinação do par elétron/lacuna fotogerados e aumenta a taxa de transferência de elétrons e lacunas aos seus respectivos aceptores. A ação da luz permite que o potencial aplicado na reação seja menor do que o utilizado na eletrocatalise.

Alguns fatores precisam ser analisados para que o processo da fotoeletrocatalise seja eficiente. Os fotoânodos mais utilizados são placas de titânio revestidas com TiO<sub>2</sub> (CARNEIRO et al., 2005; ZAINAL et al., 2005; CARNEIRO et al., 2004) ou Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> (SOCHA et al., 2006; SOCHA et al., 2005; SOCHA et al., 2007; de MOURA et al., 2014; CATANHO et al., 2006). O Ti/TiO<sub>2</sub> é utilizado em uma célula de três eletrodos em condições potenciostáticas uma vez que é estável a baixa densidade de corrente, e o Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> tem grande estabilidade a alta densidade de corrente e as suas propriedades permitem a sua utilização em reatores de dois eletrodos.

As células eletroquímicas utilizadas em fotoeletrocatalise geralmente permitem a passagem de luz UV através de um vidro de quartzo para alcançar a superfície exposta do ânodo à base de  $\text{TiO}_2$  com a perda mínima de irradiação incidente (OJANI et al., 2012). O potencial aplicado também influencia na eficiência fotoeletrocatalítica. Ojani et al. (2012) estudaram o efeito do potencial de polarização na degradação fotoeletrocatalítica de 3,4-diclorofenol. Os resultados demonstram que a quantidade de 3,4-diclorofenol degradado aumentou com o aumento do potencial aplicado.

A fonte de luz utilizada e sua intensidade também influenciam no processo de fotoeletrocatalise. Zainal et al. (2005) estudaram o efeito da fonte de luz e a sua intensidade relativa à eficiência de descoloração do corante alaranjado de metila. Soluções do corante em NaCl foram tratadas pela técnica de fotoeletrocatalise sob fonte de radiação UV-Vis por 2 horas contendo o semicondutor  $\text{Ti/TiO}_2$  com aplicação de potencial de 1,0 V. Os resultados mostram que ao utilizar lâmpadas fluorescentes de halogêneo de 50 W e de tungstênio de 30 W apenas 6 e 13% foi obtido de descoloração do corante e a utilização de lâmpada de tungstênio de 300 W levou à remoção de cor de 94%, ligeiramente mais elevado do que o obtido para a lâmpada de UVA 100-W, 93%.

A técnica da fotoeletrocatalise começou a ser estudada a muitos anos atrás. Em 1989, Bockris e Wass estudaram a técnica de fotoeletrocatalise para a redução do  $\text{CO}_2$  em meio não aquoso e utilizaram eletrodos de CdTe decorado com metais e complexos orgânicos e obtiveram como subprodutos o monóxido de carbono, hidrogênio e ácido fórmico. Mas foi nos últimos anos que essa técnica foi mais explorada.

Ghadimkhani et al. (2013) estudaram a técnica de fotoeletrocatalise com simulador de luz solar e semicondutores  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  na redução de  $\text{CO}_2$  dissolvido. Os semicondutores foram preparados sobre substratos de Cu em duas fases, que consistem na dilatação térmica inicial de CuO, seguido por eletrodeposição catódica (0,2 V em 0,4 M  $\text{CuSO}_4$  + 3 M láctico ácido, pH 9 a 60 °C) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir de lactato de cobre (II). Após a aplicação da técnica de fotoeletrocatalise, os autores realizaram análises de GC-MS para determinar possíveis produtos obtidos na fotorredução do  $\text{CO}_2$ . Como resultado, os autores obtiveram a formação de metanol a partir do  $\text{CO}_2$  e concluíram que o produto formado é em função do semicondutor utilizado.

Brito et al. (2014) desenvolveram um eletrodo de Cu/Cu<sub>2</sub>O por um método eletroquímico aplicando uma tensão de -0,40 V durante 30 minutos por meio de um potenciostato para utilização em fotoeletrocatalise na redução do CO<sub>2</sub>. Após a síntese do eletrodo, os autores o utilizaram na técnica de fotoeletrocatalise, que foi realizada em uma célula de vidro contendo uma solução eletrolítica com borbulhamento de CO<sub>2</sub>, o semiconductor Cu/Cu<sub>2</sub>O como eletrodo de trabalho, Ag / AgCl (KCl sat) utilizado como eletrodo de referência e platina como contra-eletrodo, irradiada com luz UV-Vis sob potencial de 0,2 V durante 3 horas. A quantificação de dióxido de carbono dissolvido foi monitorada por carbono inorgânico dissolvido e os subprodutos gerados foram detectados e quantificados por cromatografia gasosa. Os autores observaram que a redução de CO<sub>2</sub> aumenta linearmente até 120 minutos de fotoeletrocatalise, atingindo um máximo de conversão de 80% de CO<sub>2</sub>. Além disso, obtiveram uma conversão de 75% de CO<sub>2</sub> a metanol após duas horas de tratamento. Com isso, os autores concluíram que a conexão de potencial com irradiação UV-Vis e semicondutores, como Cu<sub>2</sub>O, é uma boa estratégia para a conversão de CO<sub>2</sub> em produtos de valor agregado.

Cheng et al. (2014) estudaram a conversão fotoeletrocatalítica do CO<sub>2</sub> a produtos de valor agregado utilizando semicondutores de Pt modificada com óxido de grafeno (Pt-RGO) e Pt modificada com nanotubos de TiO<sub>2</sub> (Pt-TNT). Os principais produtos de redução de CO<sub>2</sub> foram metano, metanol, etanol, ácido fórmico e ácido acético, sendo que o maior rendimento quando Pt-TNT foi utilizado como catalisador catódico foi de metano e ácido acético e quando Pt e Pt-RGO foram usados os produtos com maiores rendimentos foram etanol e ácido acético. Além disso, os autores concluíram que a maior conversão de CO<sub>2</sub> ocorreu ao utilizar o semiconductor Pt-RGO.

Sayão et al. (2016) estudaram a redução de nitrito em solução aquosa por meio da técnica de fotoeletrocatalise utilizando nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> com e sem revestimento com [Cu<sub>2</sub>(asp)<sub>4</sub>]. Os nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> foram produzidos por oxidação anódica de placas de titânio e a deposição de [Cu<sub>2</sub>(asp)<sub>4</sub>] foi realizada através de voltametria cíclica. A redução de nitrito por fotoeletrocatalise utilizando o semiconductor Ti/TiO<sub>2</sub>-[Cu<sub>2</sub>(asp)<sub>4</sub>] foi de 40%, enquanto que com o semiconductor Ti/TiO<sub>2</sub> a redução de nitrito foi de 25%. Com isso, os autores demonstram que a

modificação do Ti/TiO<sub>2</sub> com [Cu<sub>2</sub>(asp)<sub>4</sub>] aumenta a eficiência do semicondutor e que a fotoeletrocatalise é uma boa alternativa para a redução de nitritos na água potável.

Portanto, pode-se perceber que a fotoeletrocatalise também é uma boa alternativa para reduzir o CO<sub>2</sub> a outros compostos. Existe uma grande variedade de semicondutores utilizados para a redução do CO<sub>2</sub> e vários produtos podem ser formados conforme a técnica utilizada e o tipo de semicondutor.

## **2.4 Eletrodos modificados utilizados na fotoconversão do CO<sub>2</sub>**

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um semicondutor e se encontra na forma de três estruturas cristalinas, anatásio, rutilo e brokita, sendo a primeira a que apresenta maior atividade fotocatalítica (LINSEBIGLER et al., 1995). É muito utilizado como fotocatalisador por ser muito eficiente e ser de baixo custo. Fotocatálises assistidas por semicondutores para produzir combustíveis, tais como hidrogênio e, células solares baseadas em nanoestruturas de semicondutor são algumas aplicações do TiO<sub>2</sub> como semicondutor (KAMAT, 2007).

O TiO<sub>2</sub> é o melhor semicondutor utilizado em fotocatalise heterogênea pois apresenta algumas vantagens como estabilidade química, é insolúvel em água, não é tóxico, é de baixo custo e permite a ativação por luz solar (BELESSI et al., 2007).

A geração do par elétron-lacuna positiva, através da absorção de energia é o princípio de funcionamento do TiO<sub>2</sub> como catalisador. A fonte de energia mais utilizada é a luz UV. Sob irradiação, elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para transpor a lacuna de energia do TiO<sub>2</sub> e podem, desta forma, serem transferidos para a banda de condução. As lacunas positivas são fortes agentes oxidantes e são responsáveis pela mineralização de vários compostos orgânicos (SILVA et al., 2010).

A morfologia do TiO<sub>2</sub> está relacionada com a qualidade da resposta fotoeletroquímica e a forma de nanotubos crescidos sobre placas de titânio como substrato é muito utilizada nos processos fotoeletrocatalíticos (BRUGNERA et al., 2010; CARDOSO et al., 2010). Fatores como tempo de anodização, natureza e concentração do eletrólito, além da faixa de potencial utilizada, devem ser observados



para melhorar a qualidade do  $\text{TiO}_2$  (WATCHARENWONG et al., 2007). Outro fator importante é que o solvente usado na dissolução do eletrólito influencia na taxa de crescimento dos nanotubos na superfície das placas de titânio. Hassan et al. (2010), estudaram o efeito do solvente sobre o crescimento anódico de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e obtiveram, em meio a HCl e 2-propanol, nanotubos em forma de torres altamente organizadas sobre filmes finos e passivos de titânio. Em outro estudo, Sulka et. al. (2010) obtiveram nanotubos porosos por anodização em três estágios, utilizando como eletrólito etileno glicol, contendo 0,38% em peso de  $\text{NH}_4\text{F}$  e 1,79% em massa de água.

Além disso, a temperatura de calcinação influencia na atividade fotocatalítica. Li et al. (2009), prepararam nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por anodização eletroquímica, e os submeteram a tratamento térmico em 300, 400, 500, 600 e 700 °C, por 2 h. Este estudo mostrou que os nanotubos antes de passarem por este processo eram amorfos e que a fase anatase poderia ser obtida a partir de 400 °C. Com o aumento da temperatura a transformação de fases anatase-rutilo começou a aparecer em 600 °C. Passando deste ponto o sistema entra em colapso e somente a fase rutilo encontra-se presente. As melhores estruturas foram obtidas em 500 °C.

Liao e Que (2010) desenvolveram nanotubos de  $\text{Ti/TiO}_2$  por um processo de anodização rápida utilizando eletrólito contendo íons perclorato com potencial constante de 20 V para utilização como fotocatalisador para tratamento de água. Como resultado obtiveram estruturas de arquitetura tubular perfeita e superfície lisa, com crescimento ordenado e rápido. Além disso, verificaram que a estrutura contendo as fases anatase e rutilo presentes em 550 °C apresentou a melhor atividade fotocatalítica para a degradação de solução aquosa de metil-laranja.

Allam e El-Sayed (2010) estudaram a anodização de uma folha de titânio em formamida contendo  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 3% de  $\text{H}_2\text{O}$  (volume), com aplicação de 20 V durante 20 h e obtiveram a formação de uma longa série de filmes amorfos de nanotubos de  $\text{Ti/TiO}_2$ . Os autores concluíram que até 480 °C houve o crescimento da fase anatase, o que ocorre geralmente até aproximadamente 360 °C e, após esta temperatura surgiram cristais de rutilo. A incorporação de P na estrutura dos nanotubos foi sugerida como explicação para o retardo da

transformação de fase anatase-rutilo. Após 580 °C foi observado um colapso gradual no sistema, perturbando a arquitetura dos nanotubos e até mesmo aniquilando-os.

Apesar da ampla utilização de  $\text{TiO}_2$ , várias modificações foram propostas na superfície e / ou estrutura tentando aumentar a eficiência fotocatalítica do presente semicondutor. A sua combinação com outros semicondutores como  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , incluindo a sua dopagem com metais diferentes têm sido amplamente estudados (SONG et al., 2001; ISMAIL, 2005; WANG et al., 2000). Além disso, há também relatos relacionados com a combinação de  $\text{CuO}$  com  $\text{TiO}_2$  (TSENG et al., 2002; TSENG; WU, 2004; LI et al., 2008) e a principal razão para tal combinação foi a possibilidade de obter um aumento potencial na eficiência fotocatalítica, especialmente quando a luz visível é usada (IRIE et al., 2009; IRIE et al., 2008; VIGIL et al., 2008; VIGIL et al., 2005).

Perazolli et al. (2011) desenvolveram filmes de  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  contendo até 10% em mol de cobre depositados sobre superfície de vidro e estudaram a atividade catalítica desses filmes usando Rodamina B como um composto alvo em um reator de leito fixo e lâmpada de UV. Os autores observaram que a adição de cobre ao  $\text{TiO}_2$  aumentou significativamente a sua atividade fotocatalítica durante a oxidação de Rodamina B. A degradação excedeu 90% dentro de 48 h de irradiação, em comparação a 38% quando se utilizou  $\text{TiO}_2$  puro.

Li et al. (2008) prepararam nanocompósitos de  $\text{CuO-TiO}_2$  por um método de precipitação e de deposição caracterizaram com uma variedade de técnicas. Os resultados mostraram que a adição de grandes quantidades de  $\text{CuO-TiO}_2$  levou à diminuição da eficiência fotocatalítica na degradação de azul de metileno. No entanto, a dopagem com uma quantidade muito pequena de  $\text{CuO}$  (0,1% em peso de carga de cobre) aumentou significativamente a atividade fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$ .

### 3 METODOLOGIA

O desenvolvimento dos eletrodos, a caracterização eletroquímica e as análises de redução de CO<sub>2</sub> foram realizados no laboratório do Núcleo de Eletrofotokuímica e Materiais Poliméricos da Univates. As análises de caracterização dos eletrodos por MEV e EDS foram realizadas no Parque Científico e Tecnológico da Univates (TECNOVATES), no Centro Tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos (CTPPA).

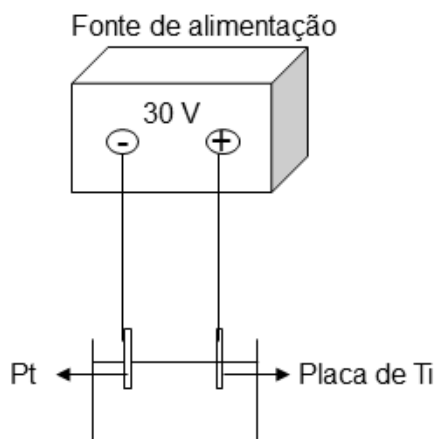
#### 3.1 Preparação dos eletrodos

##### 3.1.1 *Preparação dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs*

Os eletrodos de titânio modificados com óxido de titânio (Ti/TiO<sub>2</sub>) foram sintetizados por oxidação anódica de placas de titânio de acordo com Cardoso et al. (2010), conforme representado na Figura 2. As placas de titânio, com 0,05 mm de espessura, foram polidas com lixas de diferentes granulometrias (grãos de 15, 60, 100, 150, 280) para um acabamento suave de qualidade e limpas por sonicação em álcool isopropílico, acetona e água Milli-Q durante 15 minutos em cada um deles. Após, as placas foram secas pela passagem de gás nitrogênio e transferidas para uma célula eletroquímica, sendo o ânodo uma placa de titânio (7 cm x 3 cm) e como cátodo uma placa de platina (5 cm x 2 cm). Aplicou-se uma ddp de 30 V entre os eletrodos durante 50 h e o eletrólito suporte utilizado foi fluoreto de amônio (97,0%, SIGMA-ALDRICH) 0,25% em glicerol (99,5%, NUCLEAR) contendo 10% de água

Milli-Q. Após o término da anodização, as placas foram lavadas com água deionizada, secas em gás nitrogênio e calcinadas em mufla a 450 °C por um período de 30 minutos.

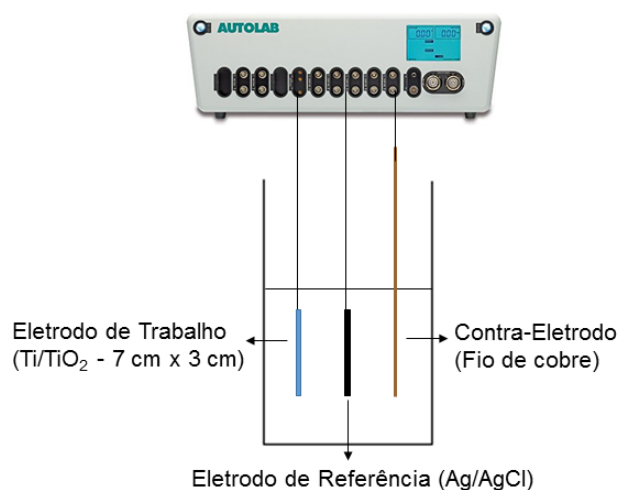
Figura 2 – Esquema representativo da oxidação anódica de placas de titânio para a produção do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs.



### 3.1.2 Modificação do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> com CuO

A modificação do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> com óxido de cobre foi realizada por deposição eletroquímica de filmes CuO (Figura 3), conduzida numa solução eletrolítica constituída por sulfato de cobre II pentahidratado (99,5 %, VETEC) 0,4 M e ácido láctico (85%, Synth) 3 M. O cobre é estabilizado por complexação com íon lactato e o pH da solução foi ajustado a 9 pela adição de hidróxido de sódio (99,5%, Química Moderna) 0,1 M. Os filmes de CuO foram depositados, em célula eletroquímica de 3 eletrodos, sobre o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> utilizado como eletrodo de trabalho, o qual foi colocado em solução contendo um fio de cobre utilizado como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl 3 M utilizado como eletrodo de referência. O potencial aplicado foi de -0,45 V e a deposição eletroquímica foi realizada em um potenciostato Autolab/PGSTAT 128N da Autolab/Eco Chemie durante 10 minutos. Além disso, a temperatura da solução foi mantida ambiente durante a deposição (GOLDEN et al., 1996).

Figura 3 – Esquema representativo da deposição eletroquímica de filmes de CuO no eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>.



### 3.2 Caracterização dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO

#### 3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

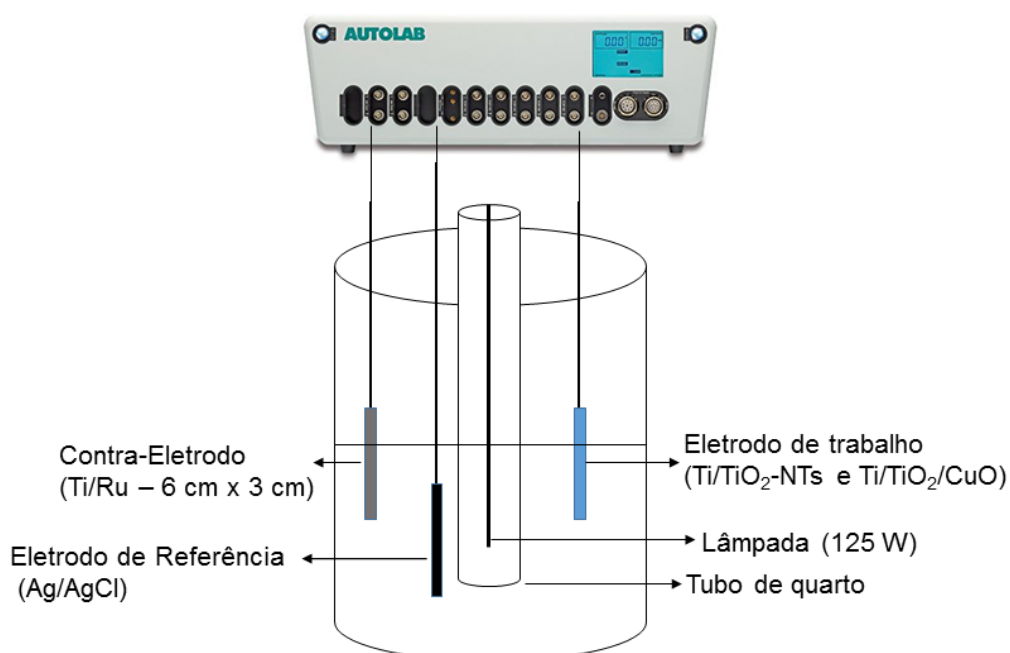
A morfologia dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO foi analisada através de um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Carl Zeiss LS-10, com aumento de 50.000 vezes, e para identificar qualitativamente a composição dos eletrodos foi realizada a análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva, marca Oxford Instruments. Após a análise de MEV, foi realizado a avaliação do tamanho dos nanotubos e das nanopartículas estruturais através do software imageJ.

#### 3.2.2 Avaliação eletroquímica

Para verificar a fotoatividade dos eletrodos, foi realizado a avaliação eletroquímica dos eletrodos Ti/TiO<sub>2</sub> e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO através de voltametria de varredura linear, por meio de um potenciostato Autolab/PGSTAT 128N da Autolab/Eco Chemie. As medidas de corrente *versus* potencial foram realizadas em solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M com e sem a utilização de luz artificial (claro e escuro) realizada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W inserida em um tubo de quartzo (Figura

4). O sistema é composto por célula de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o semicondutor estudado ( $\text{Ti/TiO}_2$  e  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$ ), uma placa de Ti-Ru utilizada como contra-eletrodo e um eletrodo de  $\text{Ag/AgCl}$  utilizado como eletrodo de referência (distância entre os eletrodos de aproximadamente 2 cm). O potencial aplicado vai de -0,8 V até 0,1 V e a velocidade de varredura utilizada foi de  $0,01 \text{ V.s}^{-1}$  (BRITO et al., 2014).

Figura 4 – Esquema representativo do sistema utilizado para os ensaios de fotocorrente.



### 3.3 Fotoconversão do $\text{CO}_2$

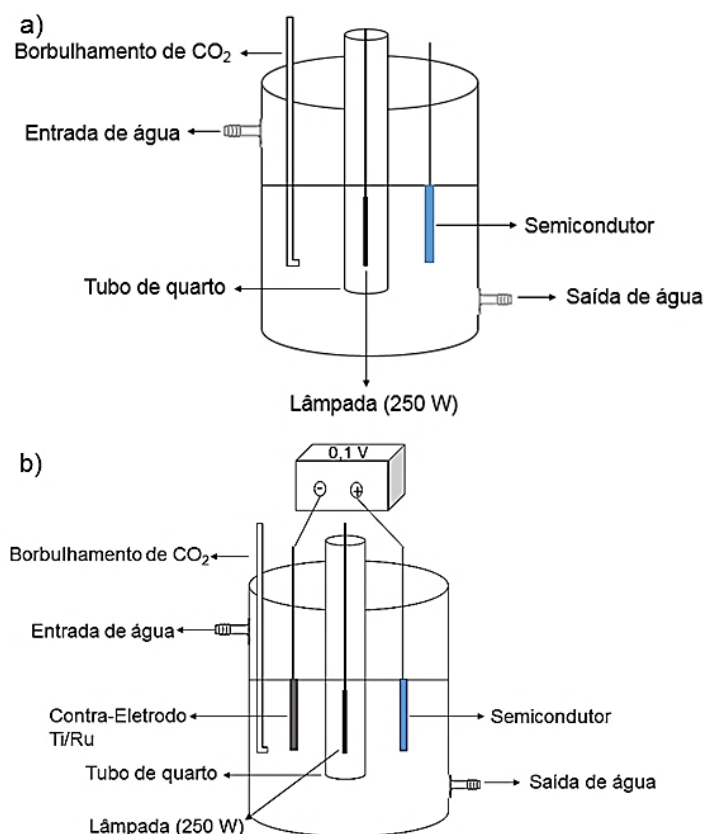
#### 3.3.1 *Análise da fotoconversão de $\text{CO}_2$ por meio das técnicas de fotocatálise e fotoeletrocatalise*

A análise da fotoconversão do  $\text{CO}_2$  utilizando as técnicas da fotocatálise e fotoeletrocatalise foram realizadas em meio aquoso. A solução eletrolítica utilizada foi de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M. Antes do início da fotocatálise e da fotoeletrocatalise, foi realizado o borbulhamento de  $\text{CO}_2$  gasoso na solução eletrolítica por 60 min para a saturação do meio e estabilização da temperatura a  $10^\circ\text{C}$ , com imersão desta em banho termostaticado.

Os experimentos de fotocatalise foram realizados em uma célula contendo o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs ou Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO e uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W inserida dentro de um tubo de quartzo utilizada como fonte de radiação ultravioleta. Os experimentos de fotoeletrocatalise foram realizados em uma célula contendo o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs ou Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO utilizado como eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo de Ti-Ru (distância entre os eletrodos de 5 cm), uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W inserida dentro de um tubo de quartzo e foi aplicado um potencial de 0,1 V. A célula de fotocatalise/fotoeletrocatalise possui uma camisa dupla para manutenção da temperatura em 10 °C com borbulhamento de CO<sub>2</sub> durante o experimento, por 2 horas, e estão representadas na Figura 5.

A quantificação da fotorredução e fotoconversão de CO<sub>2</sub> foi monitorada por carbono inorgânico e por carbono orgânico, respectivamente, utilizando um modelo de analisador de carbono orgânico total da Shimadzu TOC-VCPN e foi realizada antes e depois dos ensaios de fotocatalise (BRITO et al., 2014). Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

Figura 5 – Esquema representativo do sistema utilizado para os ensaios de a) fotocatalise e b) fotoeletrocatalise para fotoconversão de CO<sub>2</sub>.



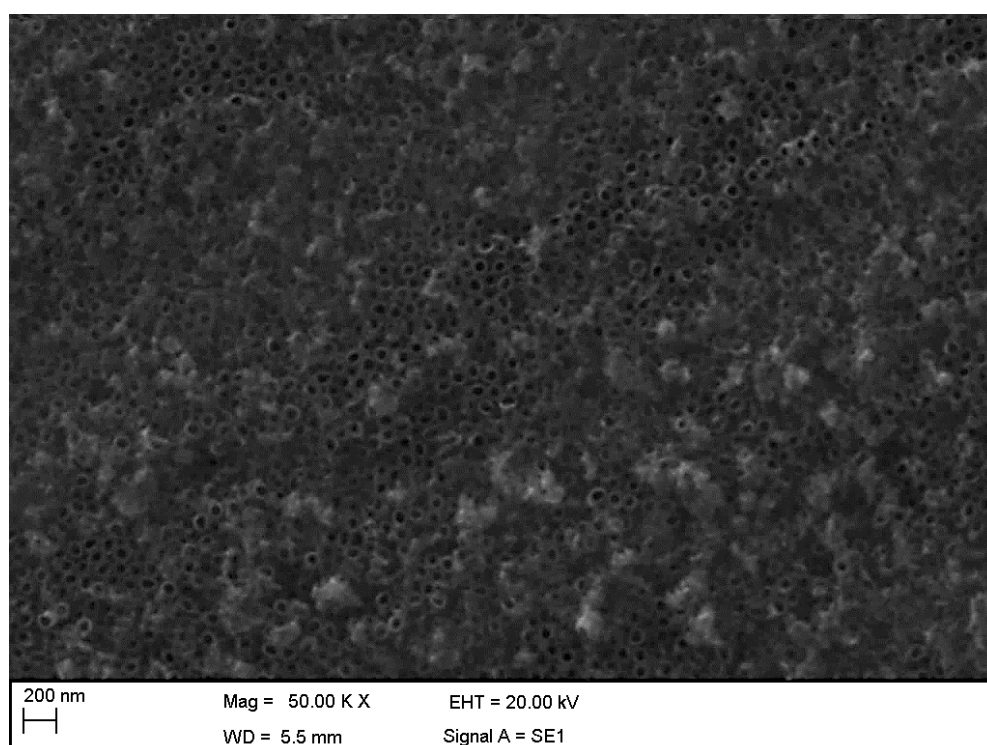
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO

#### 4.1.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)*

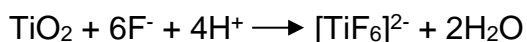
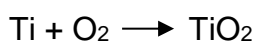
A morfologia superficial dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO estão representadas nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Figura 6 - Morfologia superficial do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs, aumento de 50.000 vezes.



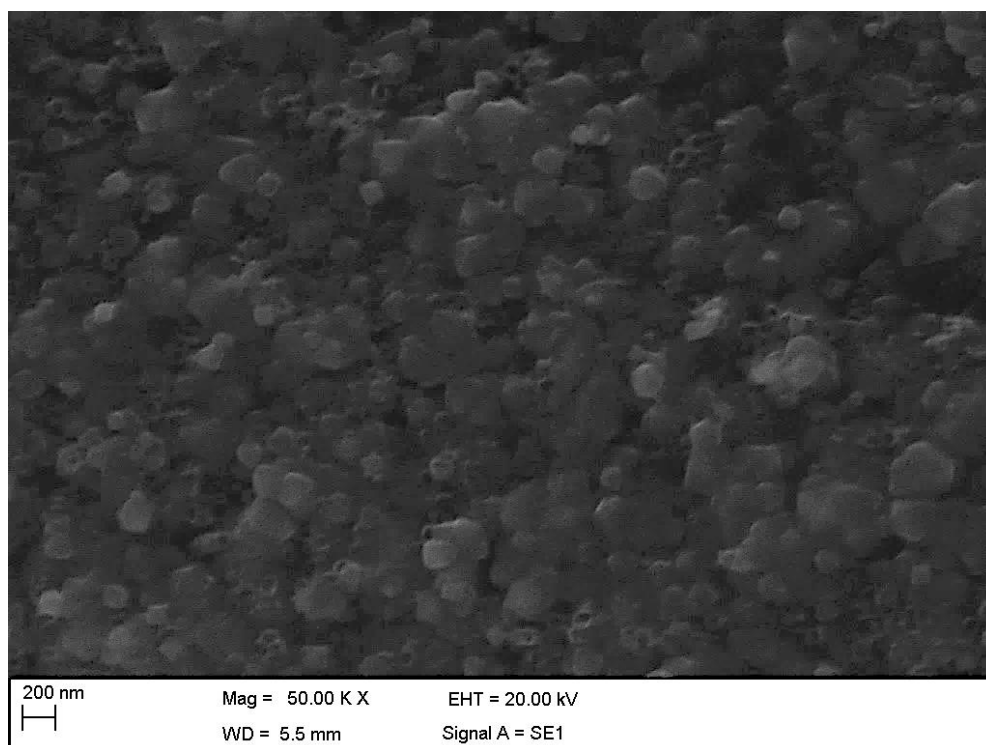


Avaliando a morfologia superficial do eletrodo apresentada na Figura 6, pode-se verificar que após o processo de oxidação anódica seguido de calcinação em mufla houve a formação de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> sobre a placa de Ti com diâmetro interno de aproximadamente 100 ± 20 nm. A formação dos nanotubos foi o resultado de uma competição entre a oxidação eletroquímica de titânio na superfície do metal e a dissolução química do TiO<sub>2</sub> por fluoretos em um eletrólito (BERANEK et al., 2003). A reação química de formação dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> está expressa nas Equações 1 e 2, onde a Eq. 1 representa a formação de TiO<sub>2</sub> por oxidação anódica e a Eq. 2 representa a dissolução do TiO<sub>2</sub> (CARDOSO et al., 2010).



Resultados semelhantes foram obtidos por Cardoso e Zaroni (2010) que desenvolveram nanotubos, nanofios e nanoporos de Ti/TiO<sub>2</sub> para aplicação na oxidação fotoeletrocatalítica da 4,4-Oxidianilina. Os autores produziram os nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> por oxidação anódica em placa de titânio seguido de calcinação em mufla a 450 °C durante 30 min. As análises morfológicas dos nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> mostram claramente que a morfologia superficial das amostras é caracterizada por uma rede porosa de nanotubos altamente ordenados em diferentes magnificações, com diâmetro interno de 101 ± 8 nm.

Figura 7 – Morfologia superficial do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO, aumento de 50.000 vezes.



Analisando a Figura 7, verifica-se que há o recobrimento dos nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> com nanopartículas de CuO. O comprimento das nanopartículas formadas sobre os nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> varia de 100 a 300 nm. Estes resultados indicam que o CuO foi depositado sobre a superfície do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs em função da deposição eletroquímica de filmes CuO conduzida numa solução eletrolítica constituída por sulfato de cobre II e ácido láctico.

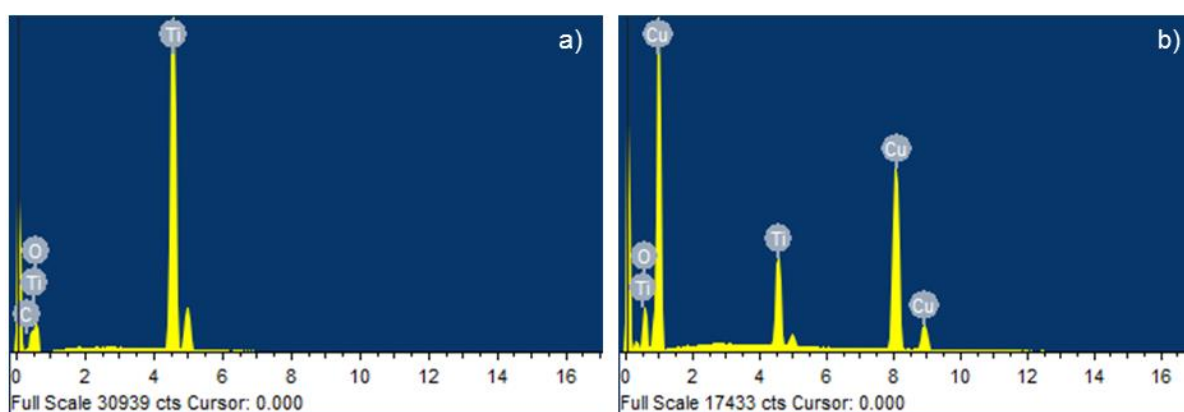
Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados por Brito e Zanoni (2016) que desenvolveram um semiconductor de Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO para utilização na redução do CO<sub>2</sub>. O semiconductor p-n Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO foi preparado usando soluções de isopropóxido de titânio e carbonato de cobre dibásico como precursores de TiO<sub>2</sub> e CuO, respectivamente, por deposição de filmes finos seguido de calcinação a 600 °C durante 90 min. As características morfológicas do semiconductor foram analisadas por MEV e a composição do eletrodo foi analisada através da análise de EDS. Os resultados obtidos através da análise morfológica mostram que a placa de titânio foi

recoberta com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  revestidas por partículas de  $\text{CuO}$  com tamanho variando de 100 a 300 nm e a análise de EDS confirmou a presença de Ti, Cu e O.

Sayão et al. (2016) sintetizaram um eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2\text{-NTs}$  através de oxidação anódica em placas de titânio e modificaram este eletrodo com  $[\text{Cu}_2(\text{asp})_4]$  por deposição eletroquímica. Os autores analisaram a morfologia dos eletrodos através de análises de MEV, e obtiveram nanotubos com diâmetro interno de  $100 \pm 10$  nm e uma espessura média de parede de 10 nm para o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2\text{-NTs}$  e após a deposição eletroquímica, os autores observaram que o  $[\text{Cu}_2(\text{asp})_4]$  foi depositado sobre os nanotubos.

A composição dos eletrodos de  $\text{Ti/TiO}_2\text{-NTs}$  e  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$  está representada na Figura 8. Através da análise de EDS, a composição dos eletrodos foi confirmada. A análise do espectro demonstra a ocorrência de picos atribuídos ao titânio e oxigênio para o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2\text{-NTs}$  e cobre, titânio e oxigênio para o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$ . Em termos percentuais, o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2\text{-NTs}$  é composto de 65% de Ti e 35% de  $\text{O}_2$  e o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$  é composto por 76,11% de Cu, 12,84% de  $\text{O}_2$  e 11,05% de Ti.

Figura 8 – Composição dos eletrodos de a)  $\text{Ti/TiO}_2\text{-NTs}$  e b)  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$ .



#### 4.1.2 Avaliação eletroquímica

As figuras 9 e 10 representam os resultados de fotocorrente para o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2\text{-NTs}$  claro (curva em azul) e escuro (curva em preto) e para o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$  claro (curva em azul) e escuro (curva em preto).

Figura 9 - Fotocorrente vs. potencial em meio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M para o eletrodo de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ -NTs escuro (curva em preto) e claro (curva em azul)

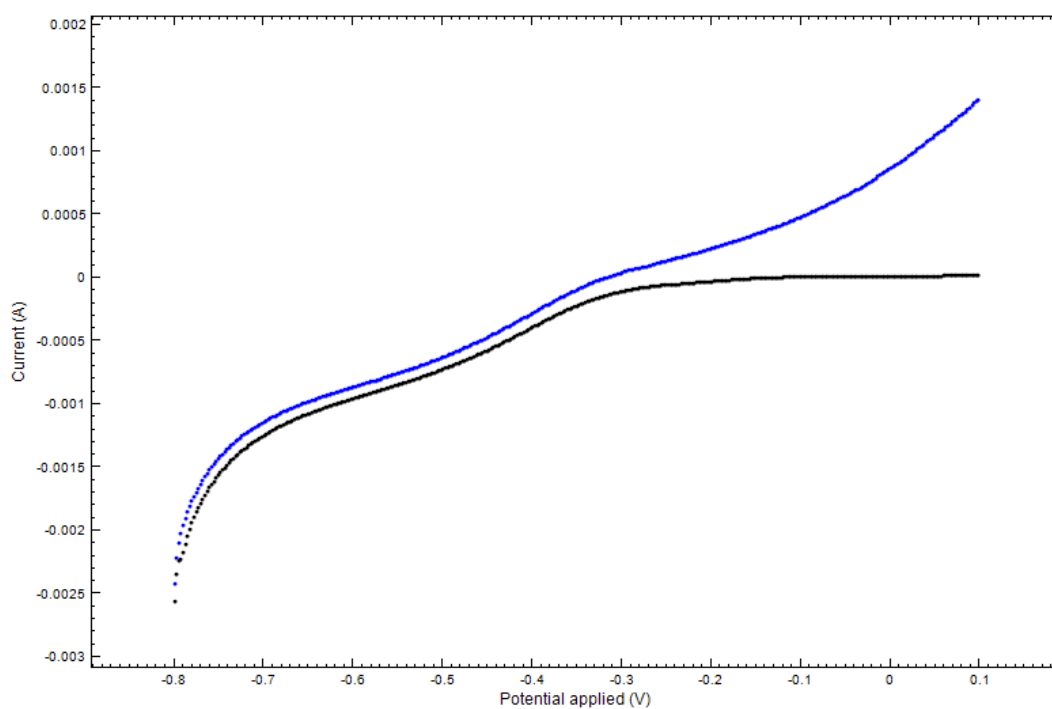
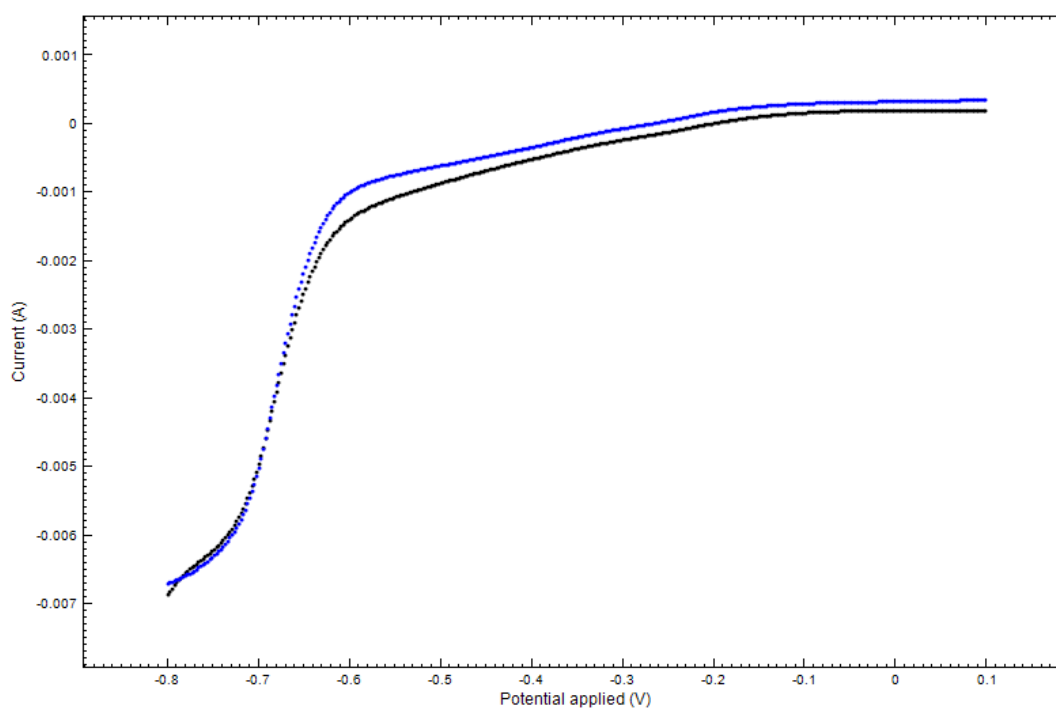


Figura 10 - Fotocorrente vs. potencial em meio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M para o eletrodo de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CuO}$  escuro (curva em preto) e claro (curva em azul)

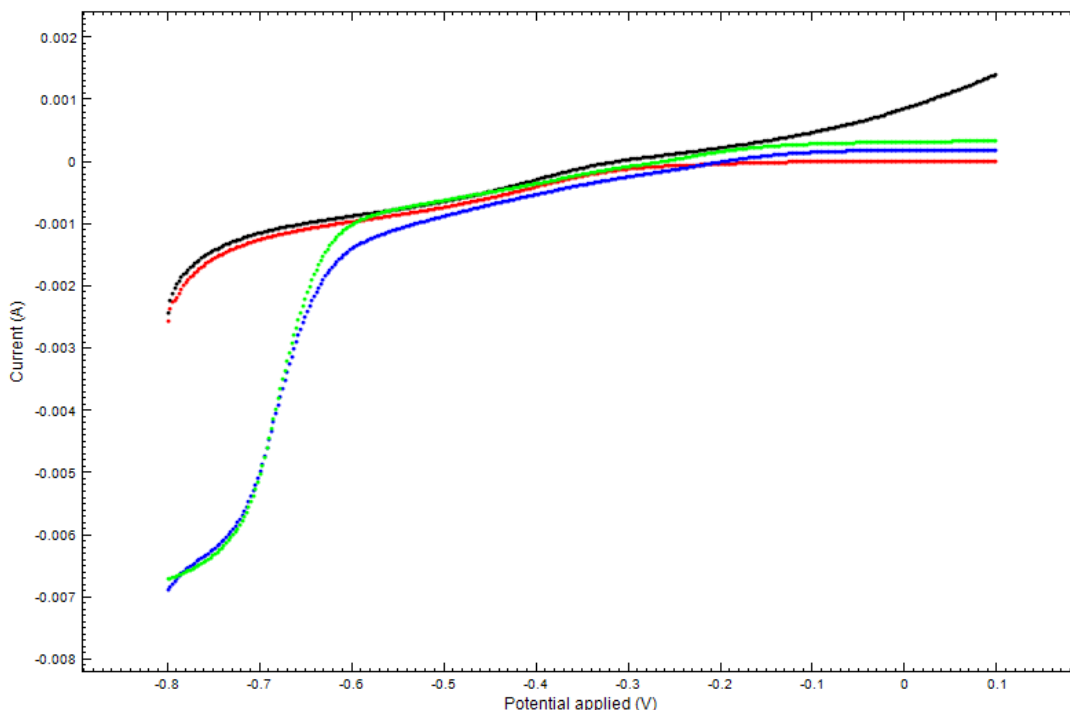


Na avaliação das figuras 9 e 10, percebe-se que há uma diferença entre as curvas sem e com aplicação de luz UV-Vis para os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO. Ao analisar as curvas para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs, observa-se que o deslocamento da curva em azul é nítido quando comparada com a curva em preto nos potenciais mais positivos que indica essencialmente que sob irradiação UV existe uma maior separação de e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> foto gerados, conduzindo uma fotocorrente mais elevada. Esse resultado indica a fotoatividade do semiconductor Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs enquanto catalisador para redução de CO<sub>2</sub>.

Ao analisar as curvas para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO, observa-se que há o deslocamento da curva em azul quando comparada com a curva em preto, principalmente na região entre -0,7 e -0,5 V, indicando que sob irradiação UV existe uma maior separação de e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> foto gerados, conduzindo uma fotocorrente mais elevada.

Na Figura 11 tem-se os resultados de fotocorrente claro e escuro dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO em meio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M com e sem a utilização de luz UV-Vis de 125 W. A curva em vermelho é relativa aos resultados obtidos para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs sem a aplicação de luz (escuro), a curva em preto são os resultados obtidos para o eletrodo Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs com a aplicação de luz (claro), a curva em azul os resultados obtidos para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO sem a aplicação de luz e a curva verde os resultados obtidos para o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO com a aplicação de luz.

Figura 11 – Fotocorrente vs. potencial em meio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M para o eletrodo de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ -NTs escuro (curva em vermelho) e claro (curva em preto) e para o eletrodo de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CuO}$  escuro (curva em azul) e claro (curva em verde).



Ao comparar as curvas apresentadas na Figura 11 para os eletrodos de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ -NTs e  $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ , percebe-se que nos potenciais mais negativos as curvas de redução são causadas pela evolução de hidrogênio presente no meio reacional, que se dá através dos elétrons gerados na superfície do eletrodo por meio da separação dos pares  $e^-/h^+$  devido à ativação do semiconductor sob ação de luz UV. Esse resultado indica que o  $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CuO}$  é uma boa opção na fotorredução do  $\text{CO}_2$  dissolvido.

#### 4.2 Aplicação dos eletrodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ -NTs e $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CuO}$ na fotoconversão do $\text{CO}_2$

A média e o desvio padrão dos resultados de carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico (OC) da fotoconversão do  $\text{CO}_2$  através das técnicas de fotocatálise (FC) e fotoeletrocatalise (FEC) utilizando os eletrodos de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ -NTs e  $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{CuO}$  estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Média e desvio padrão dos resultados de IC e OC da fotoconversão do CO<sub>2</sub> através das técnicas de FC e FEC utilizando os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO.

	FC Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs	FEC Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs	FC Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO	FEC Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO
IC <sub>inicial</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	557,03 ± 7,7	505,17 ± 5,6	416,83 ± 10,2	401,23 ± 9,6
IC <sub>final</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	358,87 ± 12,5	283,07 ± 3,5	336,33 ± 13,43	267,73 ± 7,2
IC <sub>inicial</sub> - IC <sub>final</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	198,17 ± 18,0	222,10 ± 13,7	80,5 ± 12,7	133,5 ± 14,8
OC <sub>inicial</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	11,75 ± 2,2	9,98 ± 1,2	9,15 ± 0,4	7,77 ± 0,4
OC <sub>final</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	30,17 ± 1,8	34,45 ± 1,9	32,62 ± 4,76	22,60 ± 2,9
OC <sub>final</sub> – OC <sub>inicial</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	18,42 ± 3,6	24,46 ± 1,1	23,46 ± 14,6	14,83 ± 3,2

Analisando os resultados apresentados na Tabela 1, percebe-se que em ambos os casos houve a redução do carbono inorgânico e o aumento da concentração de carbono orgânico em solução após a aplicação das técnicas de FC e FEC.

A Tabela 2 apresenta a redução do IC e aumento do OC, em termos percentuais, após a fotoconversão do CO<sub>2</sub> através das técnicas de FC e fotoeletrocatalise FEC utilizando os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO.

Tabela 2 – Redução do IC e aumento do OC, em termos percentuais, após a fotoconversão do CO<sub>2</sub>.

	FC Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs	FEC Ti/TiO <sub>2</sub> -NTs	FC Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO	FEC Ti/TiO <sub>2</sub> /CuO
IC (%)	35,6	44,0	19,31	33,27
OC (%)	156,8	193,5	256,5	190,9

Analisando os resultados apresentados na Tabela 2, percebe-se que com a utilização do semicondutor Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs e a técnica de FC a redução do carbono inorgânico foi de 35,6% e o aumento da concentração do carbono orgânico foi de 156,8% e a técnica de FEC a redução do carbono inorgânico foi de 44,0% e o

aumento da concentração do carbono orgânico foi de 245,2%. Já com a utilização do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO e a técnica de FC a redução do carbono inorgânico foi de 19,31% e o aumento da concentração do carbono orgânico foi de 256,5% e com a técnica de FEC a redução do carbono inorgânico foi de 33,4% e o aumento da concentração do carbono orgânico foi de 190,9%.

Assim, percebe-se que ao utilizar o semicondutor Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs a técnica da FEC é mais eficiente do que a técnica de FC na fotorredução e na fotoconversão do CO<sub>2</sub>. Ao utilizar o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> modificado com CuO ocorre um maior aumento na concentração de OC para a técnica de FC, o que indica que o Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO possui melhor fotoatividade na conversão do CO<sub>2</sub> a outros compostos possivelmente gasosos. Cabe ressaltar que o aumento da concentração do carbono orgânico indica que novos produtos estão sendo formados na fotoconversão do CO<sub>2</sub>, não sendo necessariamente os mesmos compostos formados para os dois eletrodos (YANG et al., 2011).

Segundo Xie et al. (2015) alguns produtos que podem ser formados com a aplicação da técnica da fotocatalise na fotoconversão do CO<sub>2</sub> são HCOOH, CO, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH e CH<sub>4</sub> e alguns fatores, tais como tipo de semicondutor utilizado, a célula eletroquímica utilizada, a fonte de luz e sua intensidade, precisam ser levados em consideração para a obtenção do produto de interesse a partir da fotoconversão do CO<sub>2</sub>.

Metano, metanol, ácido fórmico e metanoato de metila são alguns dos possíveis produtos obtidos na fotoconversão do CO<sub>2</sub> utilizando o semicondutor Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs. Khaletskaya et al., (2015) utilizaram o semicondutor TiO<sub>2</sub> para utilizar na redução fotocatalítica do CO<sub>2</sub> e obtiveram como produto da reação a formação de CH<sub>4</sub> mas a atividade fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> para a redução de CO<sub>2</sub> aumentou com a modificação do semicondutor com nanopartículas de ouro derivados por via precursor MOF. Sarkar et al. (2016) estudaram a redução fotocatalítica de CO<sub>2</sub> sobre nanofibras (NFs) de TiO<sub>2</sub> modificados. Os autores obtiveram como subprodutos metanol, ácido fórmico e metanoato de metila, mas a concentração dos produtos aumentou com a modificação das nanofibras de TiO<sub>2</sub> com Pt e Pd. Com isso os autores concluíram que modificar TiO<sub>2</sub> NFs não só aumenta o rendimento e a eficiência da fotocatalise, mas também pode influenciar a seletividade da reação.



Alguns dos possíveis produtos formados através da fotoconversão do  $\text{CO}_2$  utilizando o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$  são o metano e o metanol. In et al. (2012) desenvolveram nanotubos de  $\text{CuO/TiO}_2$  para utilizar na conversão fotocatalítica do  $\text{CO}_2$  e obtiveram como subproduto metano. Ghadimkhani et al. (2013) estudaram a técnica de fotoeletrocatalise com simulador de luz solar e semicondutores  $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$  na redução de  $\text{CO}_2$  dissolvido. Como resultado, os autores obtiveram a formação de metanol a partir do  $\text{CO}_2$  e concluíram que o produto formado é em função do semicondutor utilizado. Brito et al. (2014) desenvolveram um eletrodo de  $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$  para utilização em fotoeletrocatalise na redução do  $\text{CO}_2$  e obtiveram uma conversão de 75% de  $\text{CO}_2$  a metanol após duas horas de tratamento. Brito e Zanoni (2016) desenvolveram um semicondutor de  $\text{Ti/TiO}_2/\text{CuO}$  para utilização na fotoeletrocatalise para fotoconversão do  $\text{CO}_2$  e obtiveram a formação de metanol parcialmente seletiva (97%).

Assim, percebe-se que com a utilização do eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2\text{-NTs}$  há um maior rendimento para a fotorredução e fotoconversão do  $\text{CO}_2$  utilizando a técnica de FEC e que a modificação do semicondutor  $\text{Ti/TiO}_2\text{-NTs}$  com  $\text{CuO}$  pode aumentar o rendimento e a eficiência da fotoconversão do  $\text{CO}_2$  com a técnica de FC. Destaca-se ainda necessidade de quantificação dos produtos da fotoconversão do  $\text{CO}_2$  por meio da análise de cromatografia gasosa.

## 5 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos na caracterização dos eletrodos pode-se concluir que após o processo de oxidação anódica seguido de calcinação em mufla houve a formação de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> sobre a placa de Ti com diâmetro interno de aproximadamente 100 ± 20 nm e que após a modificação dos nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> com nanopartículas de CuO houve o recobrimento dos nanotubos com nanopartículas de CuO, com comprimento médio de 100 a 300 nm. A composição dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO foi confirmada através da análise de EDS, sendo que o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs é composto de 65% de Ti e 35% de O<sub>2</sub> e o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO é composto por 76,11% de Cu, 12,84% de O<sub>2</sub> e 11,05% de Ti. A análise de fotocorrente claro e escuro dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs e Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO indicam que o Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs possui boa fotoatividade enquanto catalisador para redução de CO<sub>2</sub> e que o Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO é uma boa opção na fotorredução do CO<sub>2</sub> dissolvido.

Através das análises de fotoconversão do CO<sub>2</sub> por meio das técnicas de fotocatalise e fotoeletrocatalise pode-se concluir que houve a redução do carbono inorgânico e o aumento da concentração de carbono orgânico em solução após a aplicação das técnicas de FC e FEC, ou seja, houve a fotorredução do CO<sub>2</sub> e a fotoconversão do CO<sub>2</sub> dissolvido a outros produtos possivelmente gasosos. O semicondutor Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs possui melhor fotoatividade na redução e conversão do CO<sub>2</sub> com a aplicação da técnica de FEC e o Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO possui melhor fotoatividade na conversão do CO<sub>2</sub> a outros compostos possivelmente gasosos utilizando a técnica da FC. Assim, percebe-se que a modificação do semicondutor Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs com CuO pode aumentar o rendimento e a eficiência da fotoconversão do CO<sub>2</sub>.

## 6 REFERÊNCIAS

ALLAM, Nageh K.; EL-SAYED, Mostafa A. Photoelectrochemical Water Oxidation Characteristics of Anodically Fabricated TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Structural and Optical Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 12024-12029, 2010.

ALVES, Amanda Cristina Graf. Aquecimento Global: uma visão crítica sobre o movimento ambiental mais discutido de todos os tempos. **Caderno de Relações Internacionais**, v.2, p. 55-59, 2011.

ARAI, Takeo et al. Photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in water under visible-light irradiation by a p-type InP photocathode modified with an electropolymerized ruthenium complex. **Chemical Communications**, v. 46, p. 6944-6946, 2010.

BELESSI, Vassiliki et al. Structure and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 292-299, 2007.

BERANEK, Radim; HILDEBRAND, H.; SCHUMKI, Patrik. Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF Electrolytes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 6, p. 3679-3684, 2003.

BILMES, S. A. et al. **Fotocatálisis asistida por potencial. In: BLESÁ, M. A. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea.** La Plata: Gráfica 12 y 50, 2001.

BOCKRIS, J. O'M.; WASS, J. C. On the photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 22, p. 249-280, 1989.

BORBA, R. F. **Carvão Mineral.** Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <file:///C:/Users/lbresciani/Desktop/BALANCO\_MINERAL\_006\_2001.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2016.

BRITO, Juliana Ferreira et al. Evaluation of the Parameters Affecting the Photoelectrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH at Cu/Cu<sub>2</sub>O Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 5961-5973, 2014.

BRITO, Juliana Ferreira; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. On the application of Ti/TiO<sub>2</sub>/CuO n-p junction semiconductor: A case study of electrolyte, temperature and potential influence on CO<sub>2</sub> reduction. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

BRUGNERA; Michelle Fernanda et al. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, p. 569-575, 2010.

CARDOSO, Juliano Carvalho; LIZIER, Thiago Mescoloto; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 96-102, 2010.

CARDOSO, Juliano Carvalho; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Structural Effects of Nanotubes, Nanowires, and Nanoporous Ti/TiO<sub>2</sub> Electrodes on Photoelectrocatalytic Oxidation of 4,4-Oxydianiline. **Separation Science and Technology**, v. 45, p. 1628-1636, 2010.

CARNEIRO, Patricia A. et al. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 59, p. 431-439, 2005.

CARNEIRO, Patricia A. et al. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3807-3820, 2004.

CATANHO, Marciana; MALPASS, Geoffroy R. P.; MOTHEO, Artur J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactivated 198 using DSA<sup>®</sup> electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, p. 193-200, 2006.

CHENG, Jun et al. Photoelectrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> into Chemicals Using Pt-Modified Reduced Graphene Oxide Combined with Pt-Modified TiO<sub>2</sub> Nanotubes. **Environmental Science & Technology**, v. 48 p. 7076-7084, 2014.

EARTH SYSTEM RESEARCH LABORATORY. **Recent monthly average Mauna Loa CO<sub>2</sub>**. Disponível em: <<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>>. Acesso em: 07 mar. 2015.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, 1972.

GATTRELL, M.; GUPTA, N.; CO, A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 594, p. 1-19, 2006.

GHADIMKHANI, Ghazaleh. Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid CuO-Cu<sub>2</sub>O semiconductor nanorod arrays. **Chemical Communications**, v. 49, p. 1297-1299, 2013.

GOLDEMBERG, José. **Energia e Desenvolvimento Sustentável**. São Paulo: Blucher, 2010. v. 4.

GOLDEN, Teresa D. et al. Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 2499-2504, 1996.

HASSAN, Fathy M. B. et al. Effect of the solvent on growth of titania nanotubes prepared by anodization of Ti in HCl. **Electroquímica Acta**. v. 55, p. 3130-3137, 2010.

HENDRIKS, Chris; GRAUS, Wina. **Global carbon dioxide storage: potencial and cost**. Holanda: Ecofys, 2004.

HORI, Yoshio; KIKUCHI, Katsuhei; SUZUKI, Shin. Production of CO and CH<sub>4</sub> in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous hydrogenation solution. **Chemistry Letters**, v.14, p. 1695-1698, 1985.

HU, Jin-Peng et al. Sensitivity analysis of greenhouse effect with the concentration changes of greenhouse gases. **Journal of Engineering Thermophysics**, v. 33, p. 1380-1382, 2012.

IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate Change 2013: The Physical Science Basis**. Cambridge University Press, 1552p. Disponível em: < [http://www.climatechange2013.org/images/report/WG1AR5\\_ALL\\_FINAL.pdf](http://www.climatechange2013.org/images/report/WG1AR5_ALL_FINAL.pdf) > Acesso em: 12 dez. 2016.

IN, Su-II; VAUGHN II, Dimitri D.; SCHAAK, Raymond E. Hybrid CuO-TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> Hollow Nanotubes for Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> into Methane under Solar Irradiation. **Angewandte Chemie**, v. 124, p. 3981 –3984, 2012.

IRIE, Hiroshi et al. Visible Light-Sensitive Cu(II)-Grafted TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Activities and X-ray Absorption Fine Structure Analyses. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 10761-10766, 2009.

IRIE, Hiroshi et al. Efficient Visible Light-Sensitive Photocatalysts: Grafting Cu(II) Ions onto TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> Photocatalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 457, p.202-205, 2008.

ISMAIL, Adel Ali. Synthesis and Characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Sol-Gel Method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, p. 115-121, 2005.

KAMAT, Prashant V. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. **J. Physical Chemistry C**, v. 111, p. 2834-2860, 2007.

KANECO, Satoshi et al. Photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in LiOH/methanol at metal-modified p-InP electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, p. 139-145, 2006.

KARAMAD, Mohammadreza et al. Mechanistic Pathway in the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on RuO<sub>2</sub>. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 7, p. 4075-4081, 2015.

KATO, Shin-ichi; MASUO, Fujio. Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. Titanium dioxide-photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralina. **Kogyo Kagaku Zasshi**, v. 67, p. 42–50, 1964.

KHALETSKAYA, Kira et. al. Fabrication of Gold/Titania Photocatalyst for CO<sub>2</sub> Reduction based on pyrolytic Conversion of the Metal-Organic Framework NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) loaded with Gold Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 21, p. 7248–7257, 2015.

LI, Gang et al. Effect of calcination temperature on the morphology and surface properties of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 7323-7328, 2009.

LI, Gonghu et al. Role of Surface/Interfacial Cu<sub>2</sub> Sites in the Photocatalytic Activity of Coupled CuO-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 19040-19044, 2008.

LIAO, Yulong; QUE, Wenxiu. Preparation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotube powders derived by a rapid anodization process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, p. 243-248, 2010.

LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquang; YATES, John T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 96, p. 735-758, 1995.

LOW, Jingxiang; YU, Jiaguo; HO, Wingkei. Graphene-Based Photocatalyst for CO<sub>2</sub> Reduction to Solar Fuel. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 21, p. 4244–4251, 2015.

MATĚJOVÁ, Lenka et al. On sol–gel derived Au-enriched TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> photocatalysts and their investigation in photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Applied Surface Science**, v. 285, p. 688-696, 2013.

MCLINTOCK, Iain S.; RITCHIE, Mowbray. Reactions on titanium dioxide; photoadsorption and oxidation of ethylene and propylene. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, p. 1007–1016, 1965.

MIKKELSEN, Mette; JORGENSEN, Mikkel; KREBS, Frederik C. The teraton challenge: A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy & Environmental Science**, v.3, p. 43-81, 2010.

MOURA, Dayanne Chianca et al. Active chlorine species electrogenerated on Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> surface: electrochemical behavior, concentration determination and their application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 731, p. 145–152, 2014.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, June 6, 2016. Disponível em: <  
<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>> Acesso em: 08 nov. 2016.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIN, Wilson F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OHYA, Shinya et al. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in methanol with aid of CuO and Cu<sub>2</sub>O. **Catalysis Today**, v.148. p.329-334, 2009.

OJANI, Reza; RAOOF Jahan-Bakhsh; ZAREI, Ebrahim. Electrochemical monitoring of photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using TiO<sub>2</sub> thin film modified graphite electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, p. 2143–2149, 2012.

PERAZOLLI, Leinig et al. TiO<sub>2</sub>/CuO Films Obtained by Citrate Precursor Method for Photocatalytic Application. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, p. 564-571, 2011.

RASUL, Shahid et al. A Highly Selective Copper–Indium Bimetallic Electrocatalyst for the Electrochemical Reduction of Aqueous CO<sub>2</sub> to CO. **Angewandte Chemie**, v. 126, p. 1-6, 2014.

REIS, Lineu Belico dos. **Geração de Energia Elétrica**. 2. ed. São Paulo: Manoele Ltda, 2011.

REIS, Lineu Belico dos; FADIGAS, Eliane A. F Amaral; CARVALHO, Cláudio Elias. **Energia, Recursos Naturais e a prática do Desenvolvimento Sustentável**. 2. ed. São Paulo: Monole, 2012.

REIS, Lineu Belico. **Matrizes energéticas: conceitos e usos em gestão e planejamento**. 1. ed. Barueri, SP: Manole. 2011.

ROSEN, Jonathan et al. Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to CO on Nanostructured Ag Surfaces. **ACS Catalysis**, v.5, n. 7, p. 4293-4299, 2015.

ROYER, M.E. Réduction de l'acide carbonique en acide formique. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 70, p. 731-732, 1870.

SANTOS, Edmilson Moutinho et al. Gás Natural: Estratégias para uma energia nova no Brasil. São Paulo: Annablume Fapesp, 2002.

SARKAR, Anjana et. al. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O over modified TiO<sub>2</sub> nanofibers: Understanding the reduction pathway. **Nano Research**, v. 9, p. 1956-1968, 2016.

SAYÃO, Fabiana A. et al. Nitrite Reduction Enhancement on Semiconducting Electrode Decorated with Copper(II) Aspirinate Complex. **Electrocatalysis**, DOI 10.1007/s12678-016-0327-9, 2016.

SIEGENTHALER, Urs et al. Stable carbon cycle-climate relationship during the late Pleistocene. **Science**, v. 310, p. 1313-1317, 2005.

SILVA, Shirleu Santana; MAGALHÃES, Fabiano; SANSIVIERO, Maria Terezinha C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>. Testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, p. 85-89, 2010.

SINGH, Meenesh R. et al. Hydrolysis of Electrolyte Cations Enhances the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> over Ag and Cu. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 39, p. 13006-13012, 2016.

SOCHA, A.; CHRZESCIJANSKA, E.; KUSMIEREK, E. Electrochemical and photoelectrochemical treatment of 1-aminonaphthalene-3,6disulphonic acid. **Dyes Pigments**, v. 67, p. 71–75, 2005.

SOCHA, A. et al. Electrochemical and photoelectrochemical degradation of direct dyes. **Coloration Technology**, v. 122, p. 207–212, 2006.

SOCHA, A. et al. Electrochemical and photoelectrochemical treatment of CI Acid Violet 1. **Dyes Pigments**, v. 73, p. 390–393, 2007.

SULKA, Grzegorz D. et al. Fabrication of nanoporous TiO<sub>2</sub> by electrochemical anodization. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 4359-4367, 2010.

SONG, Kang Yong et al. Preparation of Transparent Particulate MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> films and Their Photocatalytic Properties. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2349-2355, 2001.

TERUNUMA, Y.; SAITOH, A.; MOMOSE, Y. Relationship between hydrocarbon production in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> and the characteristics of the Cu electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 434, p. 69-75, 1997.

TRUONG, Quang Duc et al. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on FeTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Catalysis Communications**, v. 19, p. 85-89, 2012.

TSENG, I-Hsiang; CHANG, Wan-Chen; WU, Jeffrey C. S. Photoreduction of CO<sub>2</sub> Using Sol-Gel Derived Titania and Titania-Supported Copper Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 37-48, 2002.

TSENG, I-Hsiang; WU, Jeffrey C. S. Chemical States of Metal-Loaded Titania in the Photoreduction of CO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, v. 97, p. 113-119, 2004.

VICHI, Flávio M.; MANSOR, Maria Teresa C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, p. 757-767, 2009.

VIGIL, Elena et al. Preparation of Photoelectrodes with Spectral Response in the Visible without Applied Bias Based on Photochemically Deposited Copper Oxide Inside a Porous Titanium Dioxide Film. **Thin Solid Films**, v. 489, p. 50-55, 2005.

VIGIL, E. et al. TiO<sub>2</sub>-CuO Three-Dimensional Heterostructure Obtained Using Short Time Photochemical Deposition of Copper Oxide Inside a Porous Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Layer. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, p. 560-566, 2008.



VITOUSEK, Peter M. et al. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. **Ecological Applications**, v. 7, p. 737-750, 1997.

WANG, Chen et al. Reduction of CO<sub>2</sub> aqueous solution by using photosensitized-TiO<sub>2</sub> nanotube catalysts modified by supramolecular metalloporphyrins-ruthenium (II) polypyridyl complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363, p. 108-114, 2012.

WATCHARENWONG, A. et al. Selforganized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by anodization of Ti substrate: Effect of anodization time, voltage and medium composition on oxide morphology and photoelectrochemical response. **Journal of Materials Research - Materials Research Society**, v. 22, p. 3186-3195, 2007.

WANG, Yanqin et al. The Preparation, Characterization, Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Lanthanide Metal-Ion-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 151, p. 205-2016, 2000.

XIE, S. et al. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. **Chemical Communications**, 2015.

YANG, Xiaoyi; XIAO, Tiancun; EDWARDS, Peter P. The use of products from CO<sub>2</sub> photoreduction for improvement of hydrogen evolution in water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 6546-6552, 2011.

YUAN, Yong-Jun et al. A copper (I) dye-sensitised TiO<sub>2</sub>-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon fuel. **Dalton Transactions**, v. 41, p. 9594-9597, 2012.

ZAINAL, Zulkarnain et al. Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO<sub>2</sub> thin films: investigation on the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, p. 197–203, 2005.